

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Pat ntschrift  
⑪ DE 2543542 C2

⑳ Aktenzeichen: P 25 43 542.1-43  
㉑ Anmeldetag: 30. 9. 75  
㉒ Offenlegungstag: 14. 4. 77  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 2. 10. 86

㉔ Int. CL 4:  
C08L 33/10  
C 08 J 3/18  
C 08 J 3/20

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉕ Patentinhaber:  
Röhm GmbH, 6100 Darmstadt, DE

㉖ Erfinder:  
Bössler, Hanns, Dipl.-Chem. Dr.; Quis, Peter, Dr.,  
6100 Darmstadt, DE; Büchse, Joachim, 6091  
Astheim, DE; Rauch, Hubert, 6108 Weiterstadt, DE

㉗ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:  
In Betracht gezogene ältere Anmeldungen:  
DE-OS 25 45 235 DE-OS 24 54 235;

㉘ Verfahren zur Herstellung eines Plastisols

DE 2543542 C2

DE 2543542 C2

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Plastisols durch die Verfahrensschritte

A) Emulsionspolymerisation eines Monomerenmischungs aus

- a) mindestens 50 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren) Methacrylsäuremethylester,
- b) 0,2–10 Gew.-% Monomeren mit einem basischen Stickstoffatom und
- c) gegebenenfalls zum übrigen Teil aus anderen, damit mischpolymerisierbaren Monomeren zu einem wäßrigen Latex,

B) Sprühtrocknen des erhaltenen Latex zu einem pulverförmigen Produkt mit einem Teilchendurchmesser von 0,1 bis 20 µm,

C) Vermischen von 10–50 Gew.-Teilen des erzeugten pulverförmigen Produktes mit 10–75 Gew.-Teilen, jedoch nicht mehr als der 1,5fachen Menge des pulverförmigen Produktes von B, eines Weichmachers für dieses Produkt mit einem Siedepunkt über 250°C und einem Schmelz- bzw. Erweichungspunkt unterhalb Raumtemperatur, und mit 15 bis 60 Gew.-Teilen an anorganischen Füllstoffen zu 100 Gew.-Teilen eines Plastisols,

dadurch gekennzeichnet,

daß bei der Emulsionspolymerisation das Monomere mit einem basischen Stickstoffatom zum überwiegenden Teil erst nach der Polymerisation von wenigstens der Hälfte der übrigen Monomeren zugesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomere mit einem basischen Stickstoffatom ganz oder zum überwiegenden Teil erst nach der Polymerisation von wenigstens 70 Gew.-% der übrigen Monomeren zugesetzt wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Verfahrensschritt A als Monomer mit einem basischen Stickstoffatom N-Vinyl-imidazol, N-Vinyl-imidazolin oder N-Vinyl-2-methylimidazolin eingesetzt wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Sprühtrocknung in dem Verfahrensschritt B unterhalb der Temperatur, bei der die Primärteilchen des Emulsionspolymerisats zu harten Teilchenaggregaten zusammensintern, durchgeführt wird.

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung eines Plastisols auf Basis eines Polymethacrylats.

Gegenstand der nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung P 24 54 235 sind Plastisole auf Basis von polymeren Methacrylesteren und bestimmten organischen Weichmachern. Die ebenfalls nicht vorveröffentlichte Patentanmeldung P 25 29 732 betraf verbesserte Plasti-

sole, bei denen am Aufbau des Methacrylesterpolymerisats Einheiten des N-Vinylimidazols oder anderer Monomere mit einem stickstoffhaltigen heterocyclischen Rest beteiligt sind.

Die vorliegende Erfindung bezweckt die Herstellung von Plastisolen mit hoher Pastenstabilität. Es wurde gefunden, daß Plastisole mit besonders hoher Pastenstabilität durch das Verfahren gemäß den Patentansprüchen zugänglich sind.

Die neuen Plastisole sind bei Raumtemperatur oder darunter über mehrere Wochen bis zu mehreren Jahren lagerfähig und gelieren beim Erhitzen über 90°C, wobei der Temperaturbereich von 120 bis 200°C am vorteilhaftesten ist.

Die hierzu verwendete Polymerisatkomponente liegt in dem Plastisol in Teilchen einer Größe von 0,1 bis 20 µm vor. Teilchen einer Größe von 0,1 bis 20 und insbesondere bis 10 µm Durchmesser lassen sich nur durch Emulsionspolymerisation erzeugen. Die dadurch erzeugten Latexpartikel haben in der Regel Teilchengrößen zwischen 0,1 und 1 µm, bilden jedoch bei der Isolierung des Polymerisats durch Sprühtrocknung Aggregate mit Teilchendurchmessern bis zu 10 oder 20 µm. Durch Sprühtrocknung gewonnene Teilchen haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn bei der Sprühtrocknung Temperaturen vermieden worden sind, bei denen die Primärteilchen des Emulsionspolymerisats in den Teilchenaggregaten zu einem harten Körper zusammensintern.

Für viele Zwecke ist eine Polymerisatphase aus Polymethylmethacrylat gut geeignet. Um die Eigenschaften des gelierten Körpers, z. B. seine Zähigkeit oder seine Haftfestigkeit an anderen Werkstoffen, sowie um die Gelierungstemperatur und -geschwindigkeit zu beeinflussen, können Mischpolymerisate verwendet werden, die neben wenigstens 50 Gew.-% Einheiten des Methylmethacrylats Einheiten von weiteren damit mischpolymerisierbaren Comonomeren enthalten können. Diese Monomeren sollen nicht Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid sein. Geeignet sind z. B. Alkylester der Acrylsäure oder die mehr als 1 C-Atom im Alkylrest enthaltenden Alkylester der Methacrylsäure, weiterhin Acrylnitril, Styrol, Vinyltoluol, o-Methylstyrol, Vinylester u. a. Comonomere mit besonderen funktionellen Gruppen, wie z. B. Hydroxyalkylester der Acryl- oder Methacrylsäure, diese Säuren selbst, ihre Amide, Methylolamide oder Methylolätheramide oder Vinylpyrrolidon bilden, wenn sie zur Erzielung besonderer Eigenschaften in den Mischpolymerisaten enthalten sind, Anteile von zusammengekommen nicht mehr als 10% des Mischpolymerisats.

Eine besondere Gruppe von Comonomeren des Mischpolymerisats sind solche mit einem basischen Stickstoffatom, wie z. B. Dimethylaminoäthylacrylat oder -methacrylat, Butylaminoäthylacrylat oder -methacrylat, Morpholinoäthylacrylat oder -methacrylat oder Piperidinoäthylacrylat oder -methacrylat. Besonders bevorzugt sind Comonomere mit einem Imidazolin- oder Imidazolidinring, wie Imidazolinyläthylacrylat oder -methacrylat, N-Vinylimidazolidin, N-Vinyl-2-methylimidazolidin und N-Vinylimidazol. Das letztgenannte Comonomere ist am meisten bevorzugt. Die Monomeren mit basischen Stickstoffatomen bilden einen Anteil zwischen 0,2 und 10 Gew.-% des Mischpolymerisats, jedoch sind Mengen über 5% nur in seltenen Fällen erforderlich, wenn das betreffende Monomere ein besonders hohes Molekulargewicht hat. Mengen zwischen 1 und 5% sind in der Regel am vorteilhaftesten. Diese

Monomeren verleihen dem Plastisol eine hohe Haftfestigkeit auf verschiedenen metallischen oder nicht-metallischen Untergründen.

Es hat sich erwiesen, daß die Durchführung der Polymerisation einen deutlichen Einfluß auf die Eigenschaften, insbesondere die Pastenstabilität, der erfindungsgemäßen Plastisole ausübt. Die durch Emulsionspolymerisation erzeugten Mischpolymerisate werden durch Emulsionspolymerisation in der Weise hergestellt, daß das Monomere mit einem basischen Stickstoffatom zum überwiegenden Teil erst nach der Polymerisation von wenigstens der Hälfte der übrigen Monomeren zugesetzt wird. Man geht z. B. so vor, daß man die Emulsionspolymerisation in an sich bekannter Weise bis zu einem Umsatz von 50 oder sogar 70% in Abwesenheit des stickstoffhaltigen Monomeren durchführt und dieses erst während der letzten 50 oder 30% des Monomerumsatzes allmählich zugibt. Man kann auch mit dem größeren Teil des stickstoffhaltigen Monomeren in dieser Weise verfahren und einen kleineren Teil von Anfang an zugeben. Der Effekt dieser Maßnahme ist bei Vinylimidazol besonders ausgeprägt.

Die Pastenstabilität, d. h. die Lagerfähigkeit des Plastisols in ungeliierten Zustand, wird weiterhin durch die reduzierte Viskosität des Mischpolymerisats beeinflusst. Sie soll vorzugsweise einen Wert  $\eta_{sp}/c \geq 300$  ml/g haben.

Der Weichmacher bildet in der Regel einen etwa gleich großen, höchstens jedoch den anderthalbfachen Anteil des Plastisols wie das Mischpolymerisat. Es werden die von den PVC-Plastisolen bekannten Weichmacher verwendet, die einen Siedepunkt über 250°C und einen Schmelz- bzw. Erweichungspunkt unterhalb Raumtemperatur haben. Die Pastenstabilität hängt in starkem Maße von der Wahl des Weichmachers ab. Er soll bei niedrigen Temperaturen ein geringes Lösevermögen für die Polymerisatkomponente haben und nach dem Gelieren damit verträglich sein. Diese Forderungen werden dann erfüllt, wenn sich das Polymerisat und der Weichmacher in ihrem polaren Charakter nicht zu nahe kommen. Unpolare Polymerisate werden daher bevorzugt mit verhältnismäßig polaren Weichmachern verarbeitet und umgekehrt. Je geringer der Unterschied in der polaren Natur dieser Komponenten ist, um so höher sollte das Molekulargewicht des Weichmachers liegen. Die Polymerisatkomponente ist als verhältnismäßig polar anzusehen, wenn sie Monomereinheiten mit basischen Stickstoffatomen oder mit Carboxyl-, Carbonamid- oder Hydroxylgruppen enthält. Einheiten der Methyl- und Äthylester der Acryl- oder Methacrylsäure führen eine geringere aber immer noch deutliche Polarität des Polymerisats herbei, während Propyl-, Isopropyl- und Isobutylester die Polarität wenig beeinflussen. Die n-Butylester und die Alkylester mit 5 oder mehr C-Atomen machen die Polymerisate stark unpolar. Der polare Charakter des Mischpolymerisats ergibt sich dementsprechend aus dem relativen Anteil und der Stärke des polaren Charakters der einzelnen Comonomeren.

Bei einer extremen Abweichung zwischen der Polarität des Weichmachers von der des Polymerisats kann es zur Unverträglichkeit nach dem Gelieren kommen, was sich durch allmähliches Ausschwitzen des Weichmachers bemerkbar macht. Hochmolekulare Weichmacher neigen weniger zum Ausschwitzen. Der polare Charakter der Weichmacher richtet sich nach den gleichen Kriterien, die auch für die Polymerisatkomponente gelten. Wenn man nach diesen Auswahlregeln vorgeht, genü-

gen im allgemeinen wenige orientierende Versuche, um zu jedem Polymerisat den geeigneten Weichmacher zu finden.

Weichmacher von deutlich polarer Natur sind Glykole, Di-, Tri- oder Tetraäthylenglykole, schwach kondensierte Harnstoff-Formaldehydharze oder Carbamidsäureharze. Von unpolarer Natur sind Phthalsäure- oder Adipinsäureester, wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Lineolphthalat oder Dioctylphthalat. Eine mittlere Stellung nehmen höhere Polyglykole, Phthalsäurepolyester oder Adipinsäurepolyester ein. Eine große Zahl technisch gebräuchlicher Weichmacher und ihre Verträglichkeit mit verschiedenen Polymerisat-typen geben F. Stühlen und L. Meier in der »Kunststoff-

Rundschau«, Jg. 19 (1972), S. 251—260 und 316—319, an. Zur Steigerung der Zähigkeit der gelierten Masse und ihrer Haftung am Untergrund können neben dem Weichmacher in Mengen bis zu 10 Gew.-% polymerisierbare Zusätze verwendet werden, die aus einem mehrfach ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Monomeren und einem radikalbildenden Initiator bestehen. Typische Monomere dieser Art sind die Acryl- und Methacrylester von Polyolen, wie z. B. 1,4-Butandiol-dimethacrylat, Triäthylenglykoldimethacrylat, Neopentylglykoldimethacrylat, Trimethylolpropan-trimethacrylat, Glycerintriacrylat oder Pentaerythrit-tetramethacrylat. Zu ihrer Polymerisation während des Geliervorganges werden radikalbildende Initiatoren verwendet, die bei der Geliertemperatur zerfallen, beispielsweise Dicumylperoxid, Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid.

Die Plastisole enthalten in Mengen von 15 bis 60 Gew.-% anorganische Füllstoffe, wie feinteilige Kieselsäure, Quarzmehl, Kreide, Kaolin, Schwespat, Titandioxyd, Asbestmehl und dergleichen. Die Plastisole werden als Überzüge auf metallischen oder mineralischen Untergründen verwendet. Sie werden durch Tauchen, Spritzen oder Streichen in einer Schichtdicke von 0,1 bis 5 mm aufgetragen und durch Erhitzen auf Temperaturen über 90°C geliert. Typische Anwendungsbeispiele sind die Beschichtung von Drähten, die Innenbeschichtung von Rohren, das Überziehen von Asbestzement-Formkörpern oder der Unterbodenschutz von Kraftfahrzeugen.

Im nachfolgenden Beispiel sind die Komponenten in Gewichtsteilen (T) angegeben. Die Komponenten werden bei Raumtemperatur gleichmäßig vermischt und bilden dann ein pastenförmiges Plastisol. Beschichtungsversuche werden teilweise auf blankem Eisenblech und zum Teil auf elektrophoretisch grundierten Eisenblechen (EC-Blech) durchgeführt. Die Prozentangaben bei den Polymerisatzusammensetzungen beziehen sich jeweils auf das Gewicht des Polymerisats.

#### Beispiel

20 T	sprühgetrocknetes Emulsionspolymerisat aus 87,5% Methylmethacrylat, 12% Butylmethacrylat, 0,5% Vinylimidazol, red. Visk. $\eta_{sp}/c = 484$ ml/g, Teilchengröße $< 5 \mu\text{m}$ . (Das Vinylimidazol wurde bei der Emulsionspolymerisation während des letzten Viertels des Umsatzes allmählich zugesetzt.)
7,5 T	Dibutylphthalat
22,5 T	Dioctylphthalat
50 T	Kreide

Das Plastisol wird mit einer Zahnradel auf EC-Blech aufgetragen und geliert bei 180°C in 10 Minuten.